

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-104861

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
	5 3 6	8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-300991

(22)出願日 平成3年(1991)10月21日

(71)出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(72)発明者 黒田 幹也

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内

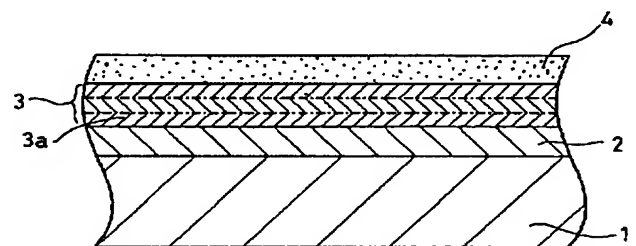
(74)代理人 弁理士 下田 容一郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【目的】 光記録媒体の記録層中の有機色素のクエンチャー効果(退色抑制効果)を高める。

【構成】 光記録媒体は透明基体1の表面に記録層2を形成し、この記録層2の表面に金属反射膜3を形成し、更にこの金属反射膜3の上に保護層4を形成している。ここで、記録層2は有機色素を塗布することで形成し、金属反射膜3はスパッタリングで形成され、この金属反射膜3のうち少なくともは記録層2に接する層3aはクエンチャー効果を発揮する金属若しくは合金を含んでいる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基体の表面に有機色素からなる若しくは有機色素を含む記録層を形成し、この記録層の表面に金属反射膜を形成した光記録媒体において、前記金属反射膜の少なくとも記録層に接する側の層は Cu、Ni、Co、Pt またはこれらの金属の合金を 1 種以上含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 前記 Cu 合金は Al、Zn、Sn、Ni、Be、Au 及び Ag のうちの少なくとも 1 種と Cu との合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記 Cu 合金は Cu-Zn-Sn 合金、Cu-Zn-Al 合金、Cu-Sn-Al 合金、Cu-Sn-P 合金または Cu-Sn-Ni 合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記有機色素はシアニン系またはフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載の光記録媒体。

【請求項 5】 前記記録層には光安定剤が含まれることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はレーザ光を吸収して熱に変換する有機色素を記録層に含ませた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 1 回だけ書込みができる追記型の光記録媒体として、特開昭 58-183296 号に開示されるように、透明基体の表面に光吸収体を樹脂中に含浸させた記録層を形成し、この記録層の表面に金属反射膜を形成したものが知られている。そして、上記の光吸収体として従来から有機色素が用いられている。

【0003】 また日経エレクトロニクス 1989 年 1 月 23 日号には、コンパクトディスク規格に対応して追記しない記録を行なうことのできる光記録ディスクが提案されている。このものは透明樹脂基板上に、色素層、Al 反射層および保護層をこの順に設層して形成されり。即ち反射層を色素層に密着して設けるものである。そして、この提案は CD 用途であり、CD 用途では、光記録ディスクの色素層に記録レーザ光を照射すると、色素層が光を吸収し融解ないし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じりあい、光の位相差により反射率が下がるピット部が基板と色素層との界面に形成されると言われている。従来は、色素層にピットを形成するために色素層上に空気層を設けていたが、この提案では反射層を色素層に密着して設ける密着型であるので、CD 規格のディスク全厚 1.2 mm の構成が可能となっている。

【0004】 上記の光吸収体としての有機色素は耐光性に劣り、再生劣化しやすいという問題があり、特に CD

との互換性に好適なシアニン系やフタロシアニン系の有機色素はこの傾向が顕著である。そこで、記録層に光安定剤を添加する提案もなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 記録層に光安定剤を添加するには記録材料調製用のアルコールやセロソルブ等の溶剤に光安定剤を溶解せしめることとなるが、一般に光安定剤は溶解性が低く充分な量の光安定剤を記録層に含浸させることができない。また、特殊な方法で光安定剤を十分に含ませることができても、光学特性や熱的特性等の記録再生特性に悪影響を及ぼすことになる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決すべく本発明は、透明基体の表面に有機色素からなる若しくは有機色素を含む記録層を形成し、この記録層の表面に金属反射膜を形成した光記録媒体において、前記金属反射膜の少なくとも記録層に接する側の層にクエンチャー効果つまり有機色素の退色抑制効果を発揮する金属として Cu、Ni、Co、Pt またはこれらの金属の合金を 1 種以上含ませた。

【0007】

【作用】 有機色素、光安定剤を溶剤に溶かし、これを PMMA や PC 等の透明基体に塗布し、更に乾燥させた後にスパッタリング等で金属反射膜を形成する。

【0008】

【実施例】 以下に本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。図 1 は本発明に係る光記録媒体の拡大断面図であり、光記録媒体は PMMA (ポリメチルメタアクリレート) や PC (ポリカーボネイト) 等の透明基体 1 の表面に記録層 2 を形成し、この記録層 2 の表面に金属反射膜 3 を形成し、更にこの金属反射膜 3 の上に保護層 4 を形成している。ここで、記録層 2 は有機色素を塗布することで形成し、金属反射膜 3 は図示の如く複数の層 3a または単一の層をスパッタリングで形成し、また透明基体 1 の上に更に下地層を形成してもよい。そして、以上の構成からなる光記録媒体は透明基体 1 を通して記録層 2 にレーザ光を照射すると、記録層 2 に含まれる有機色素がレーザ光を吸収して加熱融解してこの部分がピットになる。

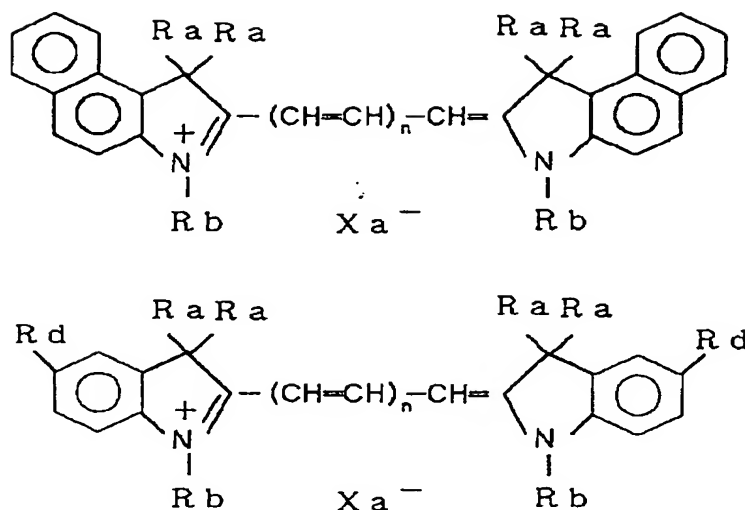
【0009】 記録層 2 に含まれる有機色素としてはシアニン系色素 (ポリメチン系色素)、フタロシアニン系色素、スクアリリウム系色素、チオール金属 (Ni, Pt, Pd 等) 錯塩、トリアリルメタン系色素、アミニウム系色素、ジイモニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素等を用いるが、CD との互換性を考慮するとシアニン系色素またはフタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素を用いるのが有効である。ここで、シアニン系色素の一例としてインドレニン型シアニン色素の化学構造式を以下の (化 1) に示す。

【0010】

3

4

【化1】



Ra = C1~C3のアルキル基

Rb = C1~C4のアルキル基

Rd = H, C1, アミノ基,
C1~C3のアルキル基, or
C1~C3のアルコキシル基

Xa⁻ = ClO₄⁻, F⁻,
Br⁻, or I⁻

n = 1 ~ 3

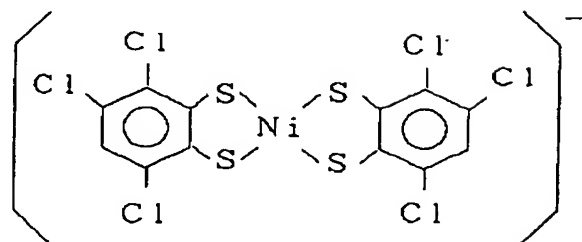
インドレニン型シアニン色素

【0011】また記録層2には光安定剤を含有せしめてもかまわない。この光安定剤としては金属錯体、第3アミン、カロチン、フェノール、ニトロキシド等のクエンチャー効果を発揮するものを用い、特にNi金属錯体、アミニウム塩及びジイモニウム塩が溶解性と安定剤としての効果の点で好ましい。これらNi金属錯体、アミニウム塩及びジイモニウム塩の化学構造式を以下の(化2)、(化3)、(化4)及び(化5)に示す。

【0012】

【化2】

40

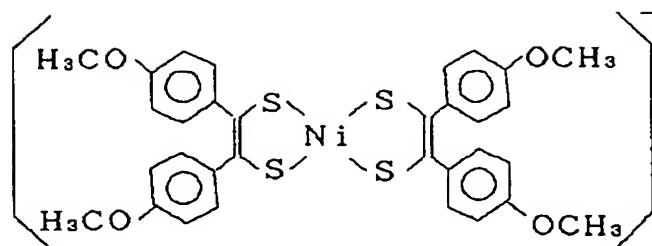
[N(C₄H₉)₄]⁺

ジチオレン系Ni錯体 (PA1006)

【化3】

5

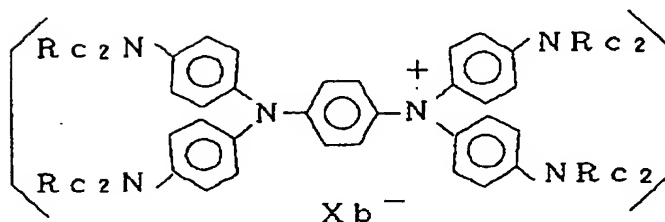
6



【N(C₄H₉)₄]⁺
ジチオレン系Ni錯体

10

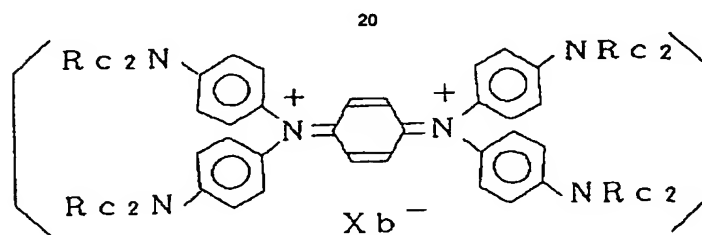
【化4】



アミニウム塩

c = C₁~C₄のアルキル基b⁻ = SbF₆⁻, or ClO₄⁻

【化5】



ジイモニウム塩

【0013】また、前記光安定剤と共に添加することで耐光性を向上させる物質として、モノアゾ系色素とC

【0014】金属反射膜3はクエンチャー効果を発揮する金属若しくは合金を含んでいる。この金属（合金）は金属反射膜3全体に含ませてもよいが、複数の層3aからなる場合には少なくとも記録層2に接する層にクエンチャー効果を発揮する金属を含有せしめればよい。

【0015】ここで、クエンチャー効果を発揮する金属としてはCu、Ni、Co、Ptの他に、これらの金属の合金が挙げられる。例えばAl、Zn、Sn、Ni、Be、Au及びAgのうちの少なくとも1種とCuとの合金、或いはCu-Zn-Sn合金、Cu-Zn-Al合金、Cu-Sn-Al合金、Cu-Sn-P合金、Cu-Sn-Ni合金等がある。

【0016】次に本発明の具体例と従来例とを比較する。

（具体例）以下の色素等を（表1）に示す重量比でエチルセロソルブ、ジアセトンアルコール、フロロアルコール

ル等に溶解し、直径120mmの案内溝付きPC基板に数十〜数百nmの厚さに塗布し乾燥せしめて記録層を形成した。

シアニン色素（日本感光色素研究所製；インドレニン型シアニン色素）

フタロシアニン色素（日本ビクター製）

モノアゾ系金属錯塩（日本化薬製；Kayaset Yellow K-C L

田岡化学製；Oleosol Fast Yellow GCN）

アミニウム塩（日本化薬製；Kayaset IRG002 IRG002EIR G003 IRG007 IRG007IRG008）

Ni錯体（三井東圧製；PA1006）

【0017】上記によって得られたPC基板の記録層の上にスパッタリングにより（表2）の組成の金属反射膜を50〜100nm成膜し、その上をトップコート（UV硬化樹脂）で保護し光ディスク（光記録媒体）を得た。

【0018】

【表1】

ディスク No.	色素 D	アミニウム塩 Q	モノアゾ系金属錯塩 A	重量比 D:Q:A
No. 1	インドレニン型 シアニン	—————	—————	1:0:0
No. 2	〃	IRG002	—————	5:1:0
No. 3	〃	IRG002	K-CL	5:1:1
No. 4	〃	IRG002	GCN	5:1:1
No. 5	〃	IRG002E	—————	5:1:0
No. 6	〃	IRG002E	K-CL	5:1:1
No. 7	〃	IRG003	—————	5:1:0
No. 8	〃	IRG003	K-CL	5:1:1
No. 9	〃	IRG007	—————	5:1:0
No. 10	〃	IRG007	K-CL	5:1:1
No. 11	〃	IRG008	—————	5:1:0
No. 12	〃	IRG008	K-CL	5:1:1
No. 13	〃	—————	K-CL	5:0:1
No. 14	〃	PA1006	—————	5:1:0
No. 15	〃	PA1006	K-CL	5:1:1
No. 16	フタロシアニン	—————	—————	1:0:0
No. 17	〃	IRG008	—————	1:1:0
No. 18	〃	IRG008	K-CL	1:1:1
No. 19	〃	—————	K-CL	1:0:1

【表2】

9

反射膜 No.	組成	重量比 wt %
R-1	Ni	100
R-2	Co	100
R-3	Cu	100
R-4	Pt	100
R-5	Ni-Co	50/50
R-6	Ni-Cu	50/50
R-7	Ni-Pt	50/50
R-8	Co-Cu	50/50
R-9	Co-Pt	50/50
R-10	Cu-Pt	50/50
R-11	Ni-Al	90/10
R-12	Co-Al	90/10
R-13	Cu-Al	85/15
R-14	Cu-Al	90/10
R-15	Cu-Al	95/5
R-16	Cu-Al	96/4
R-17	Cu-Al	98/2
R-18	Pt-Al	90/10
R-19	Ni-Cr	90/10
R-20	Co-Cr	90/10
R-21	Cu-Cr	90/10
R-22	Pt-Cr	90/10
R-23	Ni-Au	90/10
R-24	Co-Au	90/10
R-25	Cu-Au	80/20
R-26	Cu-Au	90/10
R-27	Cu-Au	94/6
R-28	Cu-Au	96/4
R-29	Cu-Au	99/1
R-30	Pt-Au	90/10
R-31	Ni-Ag	90/10
R-32	Co-Ag	90/10
R-33	Cu-Ag	80/20
R-34	Pt-Ag	85/15

10

反射膜 No.	組成	重量比 wt %
R-35	Cu-Zn	70/30
R-36	Cu-Zn	75/25
R-37	Cu-Zn	80/20
R-38	Cu-Zn	85/15
R-39	Cu-Zn	90/10
R-40	Cu-Sn	80/20
R-41	Cu-Sn	85/15
R-42	Cu-Sn	90/10
R-43	Cu-Sn	95/5
R-44	Cu-Be	80/20
R-45	Cu-Be	85/15
R-46	Cu-Be	90/10
R-47	Cu-Be	95/5
R-48	Cu-Sn-Al	85/10/5
R-49	Cu-Sn-Al	94/4/2
R-50	Cu-Sn-Al	90/5/5
R-51	Cu-Zn-Sn	80/15/5
R-52	Cu-Zn-Sn	90/8/2
R-53	Cu-Zn-Sn	70/25/5
R-54	Cu-Zn-Al	85/10/5
R-55	Cu-Zn-Al	75/25/5
R-56	Cu-Zn-Al	90/8/2
R-57	Cu-Zn-Ni	90/8/2
R-58	Cu-Zn-Ni	70/26/4
R-59	Cu-Zn-Ni	80/17/3
R-60	Cu-Sn-P	80/17/1
R-61	Cu-Sn-P	90/9/1
R-62	Cu-Sn-P	85/14/1
R-63	Cu-Sn-Ni	90/5/5
R-64	Cu-Sn-Ni	94/3/3
R-65	Al	100
R-66	Au	100
R-67	Ag	100
R-68	Cr	100

【0019】このようにして得られた光ディスクを1.2〜1.4m/sで回転させ、半導体レーザー(780〜790nm)により7〜8mWでEFM信号を記録し、その後キセノンロングライフウェザーメータ(スガ試験機(株)製 WEL-6X-LHP-B・Ec・S)を用いて、光照射エネルギー1000〜1200kJ/h、温度60℃、湿度75%で耐光性試験を行ない5〜10時間毎のC1エラーを測定した。その結果を図2〜図9に示す。

【0020】図2〜図9からクエンチャー効果を有する金属反射膜あるいはそれらに金属を含む反射膜を有機色

素記録層に隣接させることで耐光性が大巾に向上する。特に光安定剤とモノアゾ金属錯塩を有機色素記録層中に含有させた場合に相乗効果によりその効果が大きい。

【0021】

【発明の効果】以上の説明及び図2乃至図9の試験結果からも明らかなように本発明によれば、光記録媒体の記録層の表面に形成される金属反射膜の少なくとも記録層に接する部分にCu、Ni、Co、Ptまたはこれらの金属の合金を含ませるようにしたので、記録層中の有機色素の退色が効果的に抑制でき、記録再生特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光記録媒体の拡大断面図

【図2】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

【図3】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

【図4】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

【図5】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

【図6】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験

時間の関係で比較したグラフ

【図7】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

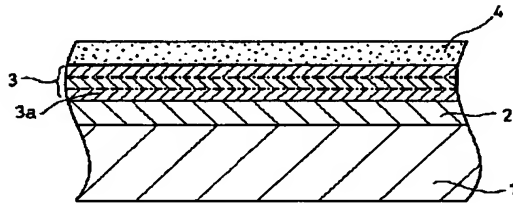
【図8】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

【図9】本発明と従来の光記録媒体をC1エラーと試験時間の関係で比較したグラフ

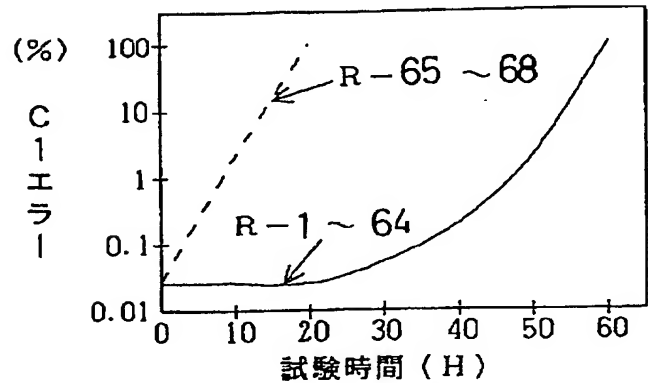
【符号の説明】

1…透明基体、2…記録層、3…金属反射膜、3a…金属反射膜の記録層に接する層、4…保護膜。

【図1】

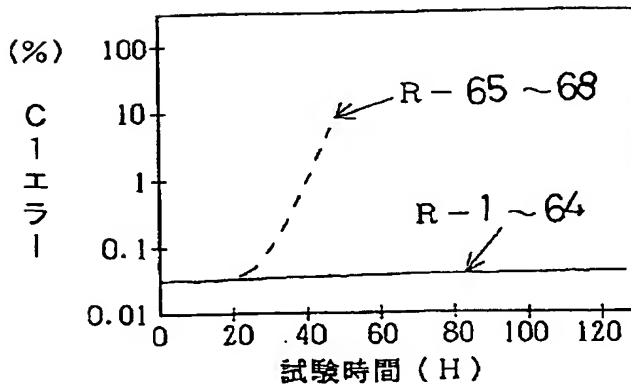


【図2】



耐光性—記録層No. 1

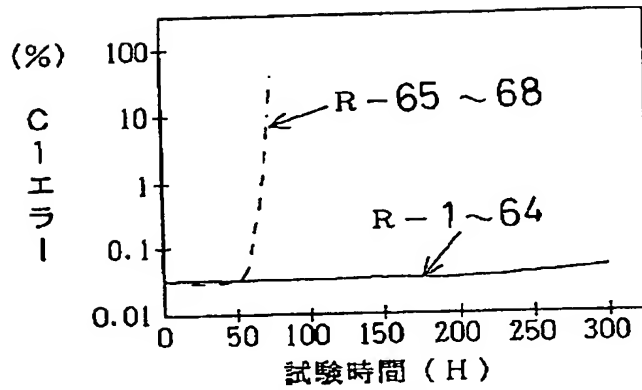
【図3】



耐光性—記録層No. 2

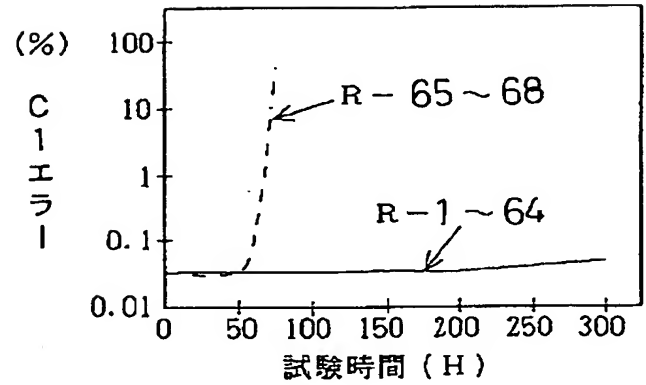
5, 7, 9, 11

【図4】



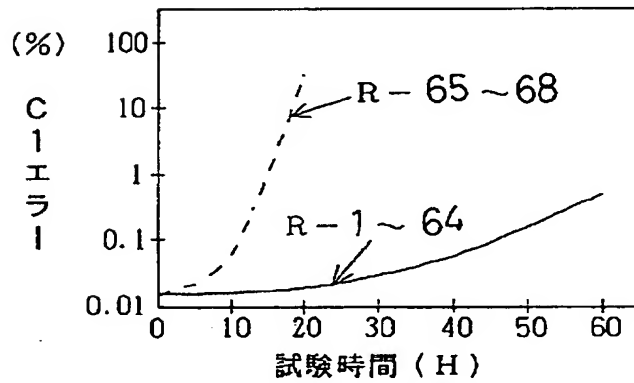
耐光性-記録層No. 3
5, 6, 8,
10, 12

【図5】



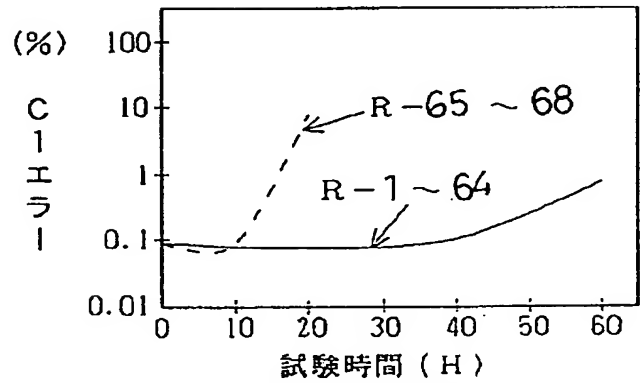
耐光性-記録層No. 4

【図6】



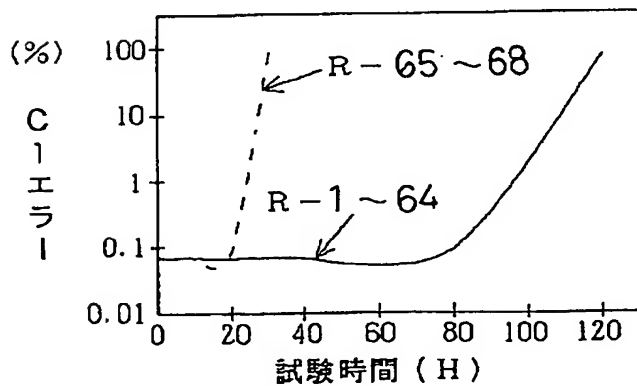
耐光性-記録層No. 13

【図7】



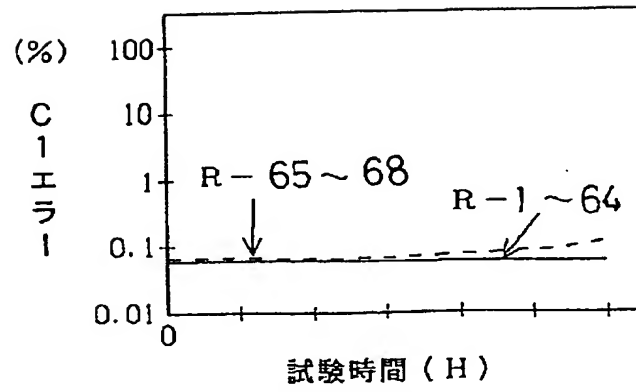
耐光性-記録層No. 14

【図8】



耐光性-記録層No. 15

【図9】



耐光性一記録層No. 16
17, 18, 19